

## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭61-228075

⑪ Int.Cl.  
C 09 J 3/14

識別記号

厅内整理番号  
7102-4J

⑬ 公開 昭和61年(1986)10月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 7 頁)

⑭ 発明の名称 接着剤組成物

⑮ 特 願 昭60-68462

⑯ 出 願 昭60(1985)4月2日

⑰ 発明者 田 中 守 静岡県引佐郡細江町中川888の219番地  
 ⑱ 発明者 森 正 博 浜松市泉2-26-16 泉南荘101号  
 ⑲ 出願人 明星工業株式会社 大阪市西区京町堀1丁目8番5号  
 ⑳ 代理人 弁理士 保高 春一

## 明細書

## 1. 発明の名称

接着剤組成物

## 2. 特許請求の範囲

1 末端基2個以上のイソシアネート基を有する有機ポリイソシアネート、末端基2個以上のヒドロキシル基を有するポリオール及び末端基2個以上の1級アミノ基を有するポリアミンで、ポリアミンと有機ポリイソシアネートが反応して得られるポリ尿素が有機ポリイソシアネートとポリオールの混合液に不溶となるポリアミンを組成物全量に対して0.8~1.0重量%の範囲のものを主成分とするものからなることを特徴とする接着剤組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は接着剤組成物に関する。更に詳しくは使用に際し、混合すると反応し、外力が加わると流動してソル状となるが、静置状態では流動性を持たないでゲル状となり所定の形状を維持する接着剤組成物に関する。

変性(チキソトロピー性)を発現する接着剤組成物に関する。

## 従来技術

接着剤組成物は、コーティング、シーリングに際し、例えば垂直面や傾斜面、あるいは孔、目地部分に施す場合、施工に際しては適当な粘度で流動し、施工後は流れ落ちやたれ落ちの現象を生ずることなく所定の形態を維持する性質、すなわち接着性を有することが重要である。

従来、ポリウレタン接着剤組成物において、接着性を付与する方法としては、

(1) 原料有機ポリイソシアネートをプレポリマー化する方法。

(2) 原料有機ポリイソシアネート及びまたはポリオール中に接着性剤を添加して使用する方法が知られている。

しかし、(1)の方法は、プレポリマーは高粘度組成物となり、このプレポリマー単独では接着性が十分に得られないので、実際には添加型接着性剤を併用している。また、貯蔵中に粘度が上昇した

り、あるいはゲル化するなどの欠点がある。

(2)の方法における添加型接着性剤としては、エロジール(日本エロジール社製)、カーブレスクス(塩野義製薬社製)、ホワイトカーボン(日本シリカ社製)、トクシール(篠山曹達社製)などがあるが、これらは微粉シリカ、アスペスト等の無機系のものである。これらを添加して得られる組成物は堆積が大きくなるので、混合には三本ローラー、ニーダーなどの混合機を必要とし、作業性が悪く、作業能率の低下を伴う。また品質管理においても精度を大きくする因子となり、信頼性に影響を与えるばかりでなく、貯蔵中に結変現象が現われたり、あるいは添加物の沈降を生じたりする欠点がある。

#### 発明の目的

本発明は従来の接着剤組成物に結変性を付与する方法における欠点を解消せんとするものであり、その目的は組成成分は低粘度でありながら、各成分の混合後に結変性を発現し、任意な結変現時間と、任意な可使時間を有し、かつ任意の結変状

び末端基2個以上の1級アミノ基を有するポリアミンで、ポリアミンと有機ポリイソシアネートが反応して得られるポリ尿素が有機ポリイソシアネートとポリオールの混合液に不溶となるポリアミンを組成物全量に対して0.8~1.0質量%の範囲のものを主成分とするものからなることを特徴とする接着剤組成物、にある。

従来、イソシアネート基とアミノ基の反応により尿素結合を形成することは公知である。またポリウレタンの成型物などの製造においては、有機ポリイソシアネートまたは有機イソシアネートプレポリマーと3,3'-ジクロル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン(MOCA)との反応が利用されている。また前記MOCAのほか、芳香族ジアミンも使用される場合もあるが、これらのアミン類によつて生成されるポリ尿素結合物は、有機ポリイソシアネート、ポリオールの混合液に相溶性であり、またポリ尿素生成反応もおそいので、混合液全体の反応(粘度上昇)が進行し、結変性をもたらさない。

熱(粘度)を過渡することが容易である接着剤組成物を提供するにある。

#### 発明の構成

本発明者は前記目的を達成せんと試験研究を重ねた結果、有機ポリイソシアネート、ポリオール及びポリアミンの反応においては、有機ポリイソシアネートとポリアミンの反応によるポリ尿素生成反応が有機ポリイソシアネートとポリオールの反応によるポリウレタン生成反応よりも著しく速い。従つてポリアミンとして有機ポリイソシアネートと反応して生成するポリ尿素が有機ポリイソシアネートとポリオールに不溶となるポリアミンを使用すると、生成したポリ尿素が結変性を発現し、ポリイソシアネートとポリオールの反応によるポリウレタンの生成反応はポリ尿素の生成反応に影響されず独自に進行することを知見し得た。この知見に基いて本発明を完成した。

本発明の要旨は、末端基2個以上のイソシアネート基を有する有機ポリイソシアネート、末端基2個以上のヒドロキシル基を有するポリオール及

本発明において使用するポリアミンは末端基2個以上の1級アミノ基を有するポリアミンで、該ポリアミンと有機ポリイソシアネートとが反応して得られるポリ尿素が、有機ポリイソシアネートとポリオールの混合液に不溶であることを必須とする。これによつて結変性を発現し得られるのである。

このようなポリアミンとしては、例えばH<sub>2</sub>N-C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>-NH<sub>2</sub>(n=2~12)の脂肪族ポリアミン、その他の、脂肪族ポリアミンとしては、例えば、

#### エチレンジアミン

#### 実施例(1)

1,3-ジアミノプロパン

1,4-ブタンジアミン

1,5-ジアミノペンタン

1,6-ヘキサンジアミン

#### 実施例(1)

1,7-ジアミノヘプタン

オクタメチレンジアミン

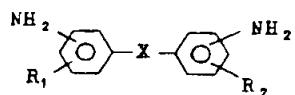
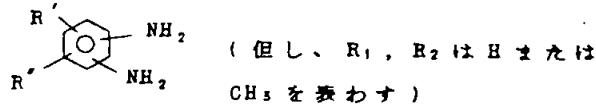
ノナメチレンジアミン

1,10-ジアミノデカン

#### 実施例(1)

1, 12-ジアミノドデカン  
 イメタニ、脂肪族ジアミンとしては、  
 1, 2-ジアミノプロパン、1, 5-ジアミノ  
 -2, 2-ジメチルベンタン、1, 3-ジアミノ  
 -2, 2-ジメチルプロパン、1, 3-ジアミノ  
 -2-プロパンノール、3, 3-ジアミノジブロ  
 ピルアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレ  
 ンテトラミン、N, N'-ビス-(3-アミノブロ  
 ピル)-メチルアミン、1, 4-ビス-(3-ア  
 ミノブロピル)-ビペラジンが挙げられる。

また一般式



(但し、X: -O-, -CH<sub>2</sub>-, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-,  
 -CH-CH<sub>2</sub>-を、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>: HまたはCH<sub>3</sub>を表わ  
 す。)

その他に、芳香族ポリアミンとしては、ジメトキシベンジジンが挙げられる。

更に、1, 2-, 1, 3-, 1, 4-ジアミノシクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、1, 4-ジアミノメチルシクロヘキサン等の脂環式ポリアミン、1, 8-, 2, 3-, 2, 7-ジアミノナフタレン等のジアミノナフタレン類、また3, 4-ジアミノクロロベンゼン等が挙げられる。これらは1種あるいは2種以上の混合物として使用される。

これらのポリアミン類は組成物全体に対し、0.8～1.0重量%、好ましくは1.0～3重量%使用する。0.8重量%より少ない量では揮発性の発現が見られず、1.0重量%を超えると混合液の速やかなゲル化(樹脂化)により接着剤用途に適さないものとなる。

本発明において使用する有機ポリイソシアネートは、末端基2個以上のイソシアネート基を有する有機化合物である。代表的なものとしては、例えばトリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリメチレン

テ示されるベンゼン環に電子吸引性の置換基を持たない芳香族ポリアミン、その他に、芳香族ポリイソシアネート等、例えば

パラフェニレンジアミン

実施例(1)

メタフェニレンジアミン

,

オルトジアミノベンゼン

,

2, 4-ジアミノトルエン

,

2, 6-ジアミノトルエン

,

3, 4-ジアミノトルエン

,

パラキシリレンジアミン

実施例(1)

4, 5-ジメチルオルトフェニレン  
 ジアミン

実施例(1)

3, 3'-ジアミノジフェニルメタン

,

4, 4'-ジアミノジフェニルメタン

,

3, 3'-ジアミノジフェニルプロパン

,

4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン

,

p,p'-エチレンジアニリン

4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルベンジル

ポリフェニルイソシアネート(粗MDI)等が挙げられる。しかしこれに限定されるものではなく、ポリウレタン製造において使用される末端基2個以上のイソシアネート基を有する有機化合物であればよく、これは単独または2種以上であつてもよく、またこれらのブレポリマーであつてもよい。その使用量は組成物中の活性水素1当量に対してイソシアネート基0.8～3.0当量、好ましくは1.0～2.0当量である。0.8当量より少ないと接着剤組成物の充分な硬化が達成し難く、3.0重量%を超えるとイソシアネート基と水との反応によつて生ずる尿素結合により硬化後の接着剤組成物が脆くなつたり、発生したCO<sub>2</sub>の影響を受けたりする。

本発明において使用するポリオールは末端基2個以上のヒドロキシル基を有するポリオールで、平均分子量300～8000、好ましくは400～5000のポリエーテルポリオール類、ポリエステルポリオール類、例えば多価アルコール(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを開環付加したポリアルキレンエーテル

ポリオール；多価アルコールと低分子ポリカルボン酸の組合せることによつて生ずるポリエスチルポリオールが挙げられる。しかし、これに限定されるものではない。これらを単独もしくは2種以上使用する。またこれらは必要に応じ、ヒドロキシ末端ポリブタジエン、ひまし油誘導体、ヒドロキシ末端ラクトン開環重合化合物と組合せて使用してもよい。

本発明の組成物中には、必要に応じて、触長延長剤、例えは、低分子量の2～4官能性ジオール、ジアミン等、触媒例えはトリエチレンジアミン、テトラメチルヘキサジアミン等の第3級アミン、あるいはジブチル錫ラウレート等の有機金属化合物、乳化剤例えはジオクチルフタル酸エステル、ジブチルフタル酸エステル等の芳香族有機酸エステルあるいはトリス-(2-クロロエチル)-フオラフエートのリン酸エステル類、炭酸ガス吸収剤例えは生石灰、消石灰、石こう、ゼオライト等、無機質添加剤例えは炭酸カルシウム、シリカ、カーボン、タルク等、その他消泡剤、酸化防止剤、着色剤等を組合せて使用してもよい。

ポリアミンの選択によつて行うことができる。また摺変の強さ(静止時粘度)の調整はポリアミンの使用量によつて行うことができる。また接着剤組成物の樹脂化(硬化)反応の調整は摺変性発現時間に關係なく触媒の選択、使用量により数分～50時間の広い範囲に行うことができる。

また、本発明の組成物は有機ポリイソシアネート、ポリオールの選択により硬度ショア-A 20～100、硬度ショア-D 30～80の樹脂を与えることができる。

本発明の接着剤組成物の施工は通常の接着剤としての施工のほか、孔、目地の充填接着としても施工し得られ、プラスチック発泡体、木材、合板、鉄、ステンレス、アルミニウム、ガラス繊維、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂等に対して硬化後より接着性を示す。

#### 発明の効果

本発明の接着剤組成物は、接着剤組成物の摺変性の発現を化学反応によりもたらすため、添加型変性剤のような各成分の貯蔵中の安定性の変動が

外薦安定剤、着色剤等を添加使用してもよい。

本発明の接着剤組成物は、使用直前まで有機ポリイソシアネート、ポリオール、及びポリアミンを別々に保管し、あるいはポリオールにポリアミンは混合していてもよく、使用時に混合する。これ以外の物を添加する場合は、混合時添加してもよく、またポリオールに混合してもよい。

これらを混合すると、ポリアミンはポリオールよりも有機ポリイソシアネートとの反応性が著しく早いので、混合直後に反応を始め、有機ポリイソシアネートとポリオールの混合液に不溶なポリ尿素を作り、50万～200万cps/20～30℃の摺変性を有する初期混合物を作る。そして有機ポリイソシアネートとポリオールのポリウレタン生成反応はポリ尿素生成反応に影響されず、独自に進行する。

摺変性を発現する理由は生成ポリ尿素の不溶性物が均一に分散され、分子間の相互作用の結果によるものと推定される。摺変性発現時間の調整は、用途に応じ数秒～数分に有機ポリイソシアネート、

なく、混合、攪拌まで低粘度成分として取扱い得るため、施工時の作業性がよく、また品質管理も容易である。また摺変性を持つため施工後に流れ落ちや丸落ちの現象を生ずることなく、均一仕上げが容易である。しかも、組成原料の選択等により摺変性発現時間、樹脂化反応の調整等も容易に行うことができ、接着能も優れている等の優れた効果を奏し得られる。

#### 実施例 1

平均分子量1000のポリブロビレンエーテルトリオール100重量部(以下部は重量部を示す)にエチレンジアミン3.6部(全体の重量部に対し2%)を混合した液粘度約370cps/25℃の混合液を調整した。またこの混合物103.6部に対し、MDIプレポリマー(イソシアネート基23.0%，液粘度500cps/25℃)を活性水素1当量に対し1.0当量に相当する量の76.8部液温20℃の下で攪拌混合した。混合直後の混合液粘度は約250cps/20℃であつたが、10秒後180cps/20℃に粘度上昇し摺変性を有する混合物

となつた。この混合物は約24時間で硬化し、3日間の室温キュア-後の樹脂硬度はシロア- D 42を示した。

### 实施例 2 ~ 24.

2.0重量%の各種ポリアミンを使用し、実施例1と同様に実施した結果を示すと表-1の通りであった。

以下余自

1

(a) ポリアミン	発現性(b) (秒)	発現時間 (秒)	結変の(c)		樹脂化 後の 硬 度
			状	態	
実 施 例	(1)	10	A		D4.2
	脂 肪 族 ポ リ ア ミ ン	6	A		D3.8
	(2)	6	A		A7.0
	(3)	6	B		A7.0
	(4)	6	R		D5.4
	(5)	6	A		A8.5
	(6)	2	R		D4.5
	(7)	4	B		A6.5
	(8)	6	C		A6.5
	(9)	4	C		A6.0
	(10)	5	B		A7.0
	(11)	8			
1 他 ポ リ ア ミ ン	(12)	4	A		D4.8
	芳 香 族 ポ リ ア ミ ン	7	A		A8.8
	(13)	8	A		A9.0, D3.5
	(14)	4	B		D3.7
	(15)	4	B		A8.4
	(16)	5	A		D4.6
	(17)	10	A		D3.7
	(18)	27	A		D4.2
	(19)	24	A		A9.0
	(20)	60	O		
比 較 例	(21)	3	B		A5.5
	(22)	3	B		A3.8
	(23)	10	B		A5.0
	(24)	6	A		A5.5
	(25)	NON	—		A7.0
1	(26)	↑	—		A7.0
	(27)	↑	—		A6.8
	(28)	↑	—		A4.0
	(29)	↑	—		A8.1
	(30)	↑	—		A7.0

各ポリアミンは次の化合物を示す。

- (1) エチレンジアミン
- (2) 1,3-ジアミノプロパン
- (3) 1,4-ブタンジアミン
- (4) 1,6-ヘキサンジアミン
- (5) 1,10-ジアミノデカン
- (6) 1,2-ジアミノプロパン
- (7) 1,3-ジアミノ-2,2'-ジメチルプロパン
- (8) ジエチレントリアミン
- (9) N,N'-ビス(3アミノプロピル)メタルアミン
- (10) トリエチレンテトラミン
- (11) 1,3-ジアミノプロパノール
- (12) バラフェニレンジアミン
- (13) メタフェニレンジアミン
- (14) オルトジアミノベンゼン
- (15) 2,4-ジアミノトルエン
- (16) メタキシレンジアミン
- (17) 3,3'-ジメルルベンジン
- (18) 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル
- (19) 4,4'-ジアミノジフェニルメタン

ジカルボン酸(27), メタフェニレンジアミノ-4スルホン酸(28), 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(29), 4,4'-ジアミノ-3,3'-ジクロロフェニルメタン(30)を2.0%混合使用した。

その代表例として1,2-ジアミノ-ニトロベンゼンの混合を示すと、成分混合直後の混合液粘度は、約350 CPS/20°Cであり、時間の経過と共に徐々に粘度上昇し、180分経過後の粘度は26,000 CPS/20°Cを示した。約24時間で硬化したが、その間に摂変性の発現はみられなかつた。この結果を表-1に示す。

NON: 摂変性を発現せず、時間の経過と共にゆるやかに粘度上昇することを示す。

上記ポリアミンは有機ポリイソシアートと反応して生成するポリ尿素が有機ポリイソシアートとポリオールの混合液に溶解するため、摂変性を発現しない。

#### 実施例25.

ポリアミンとして、1,6-ヘキサンジアミン、触媒としてN,N'-テトラメチルヘキサンジア

- (20) 3,4-ジアミノ-クロロベンゼン
- (21) 1,2-ジアミノ-シクロヘキサン
- (22) 1,4-ジアミノ-シクロヘキサン
- (23) 4,4'-ジアミノ-ジシクロヘキサン
- (24) 1,8-ジアミノナフタリン

(e) 摂変性発現時間: 成分混合後、低粘度混合液300 CPS/20°Cから調時に約50,000 CPSに粘度上昇した混合液となるまでの時間(秒)を示す。

(f) 摂変の状態: 摂変性発現時の混合液粘度を次の範囲に区分してA、B、Cとした。

- A: 1,000<sup>(4)</sup> CPS以上、  
B: 500<sup>(4)</sup> ~ 1,000<sup>(4)</sup> CPS、  
C: 50<sup>(4)</sup> ~ 500<sup>(4)</sup> CPS

(d) 樹脂化後の硬度(単位ショア-A): 成分混合後、常温で3日後の硬化した樹脂の硬度を示す。比較例1~6

実施例1~24の方法において、ポリアミンを変え、2,4-ジアミノジフェニルアミン(25), 1,2-ジアミノ-4-ニトロベンゼン(26), 4,4'-ジアミノジフェニルメタン-3,3'-

ミンを使用したほかは実施例1と同様にし、ポリアミンの使用量と摂変性発現時間、摂変の状態(粘度)を試験した。その結果を表-2に示す通りであつた。

表-2

全体に対するポリアミン重量(%)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
ポリオール(a)	100	←	←	←	←	←
1,6-ヘキサンジアミン	0.85	1.75	2.63	3.50	4.48	5.46
N,N'-テトラメチルヘキサンジアミン(b)	0.25	←	←	←	←	←
有機ポリイソシアート(c)	71	73	75	77	79	81
摂変性発現時間(秒)	なし	9'	7'	6'	4'	3'
摂変発現時の粘度(η)	なし	75	160	620	1,100	2,000以上
硬化時間(分)	300	150	48	40	35	32

この結果が示すように、ポリアミンの混合量は全量に対し、0.5重量%では摂変性が発現せず、

少なくとも0.8重量%を必要とする。また、その添加量が増加するに伴い接着性発現時の粘度が上昇し、一定量以上になると急速に粘度上昇を来たすので、少なくとも10重量%の添加量であることが必要である。

## 実施例26.

有機ポリイソシアネートの種類と接着性発現時間の関係を試験した。その結果は次の表-3に示す通りであつた。

表 - 3

	(a)	(1)	(2)	(3)	(4)
ポリオール	(a)	100	左向	左向	左向
1,6-ヘキサンジアミン		5	〃	〃	〃
N,N'-テトラメチルヘキサンジアミン	(b)	0.25	〃	〃	〃
ゼオライト	(c)	6	〃	〃	〃
有機ポリイソシアネート (A)	(d)	244	—	—	—
・ (B)	(e)	—	80	—	—
・ (C)	(f)	—	—	63	—
・ (D)	(g)	—	—	—	59
接着性発現時間 (秒)		12	6	5	10
硬化時間 (分)	500	33	30	10	
3日後の硬度 (ショア-A)	60	80	75	90	

接着性発現時間、3日後の硬度を示す。

表 - 4

被着体	表面処理	接着力	破断外観
鉄板	研磨、脱脂	147 kg/cm <sup>2</sup>	接着面剥離 50%
黒皮鉄板	脱脂	105	鉄板-黒皮間剥離 80%
アルミ	〃	63.1	接着面剥離
ステンレス	〃	107	同上
9%合板	なし	84.2	材破壊 100%
ウレタンフォーム (SG 0.1)	なし	11.0	材破壊 100% (引張試験)

引張剪断試験: JIS K 6850 に準じる。

この結果が示すように、接着性も優れている。

参考) 1) 成分混合条件: 霧露気温度22°C, 液温20°C。

a) 平均分子量1000のポリプロピレンエーテルトリオール

b) 3級アミン触媒

c) 炭酸ガス吸収剤

d) イソシアネート基7.5重量%のTDIプレポリマー

e) イソシアネート基23重量%のMDIプレポリマー

f) イソシアネート基29重量%の液状MDI (ミリオネートMTL (日本ポリウレタン社製))

g) イソシアネート31重量%の粗MDI (ミリオネートMR-200 (日本ポリウレタン社製))

この結果が示すように、ポリイソシアネートのプレポリマーを使用する場合が接着性の発現はおそい。

## 実施例27

実施例26の実験No.(3)の処方にて、成分混合後、接着性を発現した混合液を、接着剤として各被着

特許出願人 明星工業株式会社

代理人弁理士 保高春

